Ueber die Desoxalsäure.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

Philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der Doctor-Würde

Freitag den 4. Juli 1879
Vormittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten



Dr. Alexander Adler und **August Weingærtner,**
cand. phil.

öffentlich vertheidigen wird

Josef Klein.

Druck der O. Opitz'schen Buchdruckerei in Namslau.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. V. v. Richter

ehrerbietigst

gewidmet.

Untersuchung der Desoxalsäure.

Einleitung.

Von den auf dem Gebiete der organischen Chemie in Anwendung gebrachten Reductionsprozessen beanspruchten besonders die Einwirkung des Natrium auf die Äther der Fettsäuren und des Zink auf Oxalsäure-Äther ein allgemeineres Interesse. Ihre hohe Bedeutung war bekanntermassen darin begründet, dass durch sie bei Gegenwart der Jodide der Alkoholradicale die synthetische Darstellung kohlenstoffreicherer, complicirter zusammengesetzter Säuren ermöglicht wurde. Wesentlich verschieden, aber darum von nicht geringerer Wichtigkeit, ist der Reductionsvorgang, welcher durch die Einwirkung des Natriumamalgam auf Oxalsäure-Äther hervorgerufen wird. Er wirft ein helles Licht auf die Entstehung der Pflanzensäuren in den lebenden Organismen. In der That war es auch die von Liebig ausgesprochene Vermuthung, dass die Pflanzensäuren durch Reduction der primär gebildeten Oxalsäure entstehen, welche den Anstoss zu den nach dieser Richtung hin ausgeführten Untersuchungen gab. Löwig liess zuerst anstatt des Natrium das weit weniger heftig reagirende Natriumamalgam auf Oxalsäure-Äthyläther einwirken und erhielt so auf künstlichem Wege neben anderen Producten den Äther der von ihm benannten Desoxalsäure, welche die wesentlichsten Charactere der sogenannten Fruchtsäuren zeigte.

Historisches.

In der Abhandlung „Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden“[1]), hat Löwig über die Desoxalsäure ausführlich berichtet. Bei der Reduction des Oxalsäure-Äthers mittels Natriumamalgam entsteht eine zähe, dickflüssige, schwarzgraue Masse. Der ätherische Auszug hiervon setzt nach Verdunstung des Äthers schöne, wohlausgebildete Krystalle ab. Dieselben haben die empirische Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_{16} = C_{11}H_{18}O_{8}$. Sie sind luftbeständig und in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Die wässrige Lösung giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Die Alkalien und kohlensauren Alkalien wirken dagegen auf sie ein. Hierbei tritt Weingeistgeruch auf und bei Anwendung der kohlensauren Alkalien findet zugleich ein Aufbrausen statt. Barytwasser wirkt in der Kälte nicht ein, giebt aber in der Wärme und im Ueberschuss hinzugesetzt einen weissen Niederschlag. Nach diesem chemischen Verhalten sind die Krystalle als der neutrale Äther einer Säure characterisirt. Gleichwohl besitzen sie eine grosse Beständigkeit, indem sie selbst bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung nicht zersetzt werden. Die meisten übrigen zusammengesetzten Äther erleiden hierbei bekanntlich eine Zerlegung der Art, dass Alkohol und die freie Säure entsteht.

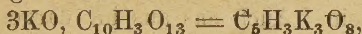
Die Lösung des Kalisalzes wird durch salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Bleioxyd, durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällt. Aus dem durch salpetersaures Bleioxyd bewirkten Niederschlage stellte Löwig die freie Säure dar durch Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff, Abdampfen der wässerigen Lösung bei mässiger Wärme bis nahe zur Syrupconsistenz und Verdunstung des noch enthaltenen Wassers über Schwefelsäure. Sie ist eine krystallinische, stark saure, an der Luft zerfliessliche Masse.

---

[1]) Erdmann, Journal für Chemie, 1861, Band 2 pag. 129 und Band 3 pag. 1, ferner chemisches Centralblatt 1861, pag. 835.

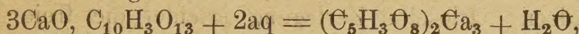
Bei 100° getrocknet hat sie die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_6O_{16} = Ȼ_5H_6Ɵ_8$.

Das durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Kali dargestellte Kalisalz und die aus demselben durch Fällung mit den oben angeführten Salzen erhaltenen Verbindungen des Silberoxyd, Bleioxyd, Baryt und Kalk besitzen folgende Zusammensetzung:
Kalisalz bei 100° getrocknet



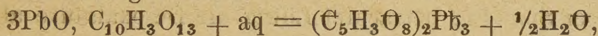
$$3KO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_3K_3Ɵ_8,$$

Kalksalz bei 100° getrocknet



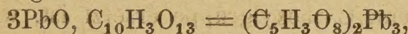
$$3CaO, C_{10}H_3O_{13} + 2aq = (Ȼ_5H_3Ɵ_8)_2Ȼa_3 + H_2Ɵ,$$

Bleisalz bei 100° getrocknet



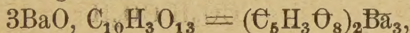
$$3PbO, C_{10}H_3O_{13} + aq = (Ȼ_5H_3Ɵ_8)_2\overline{Pb}_3 + \tfrac{1}{2}H_2Ɵ,$$

Bleisalz bei 110° getrocknet



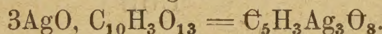
$$3PbO, C_{10}H_3O_{13} = (Ȼ_5H_3Ɵ_8)_2\overline{Pb}_3,$$

Barytsalz bei 110° getrocknet



$$3BaO, C_{10}H_3O_{13} = (Ȼ_5H_3Ɵ_8)_2\overline{Ba}_3,$$

Silbersalz in gelinder Wärme getrocknet



$$3AgO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_3Ag_3Ɵ_8.$$

Das Barytsalz, welches direct aus dem Äther durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser gewonnen wird, ist mit dem aus dem Kalisalze durch Chlorbarium gefällten identisch.

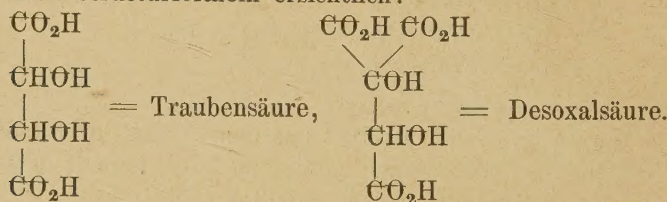
Bei der Zersetzung des Desoxalsäure-Äthers mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol entsteht ferner ein Salz von der Zusammensetzung $2KO, HO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_4K_2Ɵ_8$. Aus der Lösung desselben wird durch salpetersaures Silberoxyd das ihm entsprechende Silbersalz $2AgO, HO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_4Ag_2Ɵ_8$ gefällt. Nach späteren Angaben hat ein aus dem neutralen Kalisalze durch Uebersättigen mit Essigsäure dargestelltes Salz die Zusammensetzung $2KO, HO, C_{10}H_4O_{14} = Ȼ_5H_4K_2Ɵ_8 + \tfrac{1}{2}H_2Ɵ$.

Ausserdem bildet sich bei längerem Erwärmen der wässerigen Lösung des Desoxalsäure-Äthers mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd ein Bleisalz, welches von dem aus dem Kalisalze erhaltenen verschieden ist; seine Zusammensetzung entspricht nämlich der Formel $3PbO, C_{10}H_3O_{13} + 4PbO, C_{10}H_2O_{12} = (Ȼ_5H_3Ɵ_8)_2\overline{Pb}_3 + (Ȼ_5H_2Ɵ_8)_2\overline{Pb}_4$.

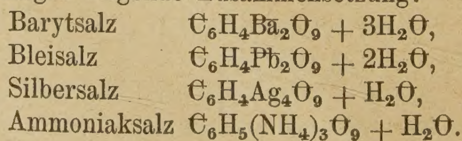
Nach den voranstehenden Angaben ist also die Desoxalsäure eine dreibasische Säure von der empirischen Zusammensetzung $3HO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_6Ɵ_8$, deren neutraler Äther $3AeO, C_{10}H_3O_{13} = Ȼ_5H_3(Ȼ_2H_5)_3Ɵ_8$ durch Reduction des Oxalsäure-Äthers entsteht.

Ueber die Constitution der Desoxalsäure erhielt Löwig aus ihren Zersetzungsproducten Aufschluss. Er fand, dass durch län-

geres Erhitzen der verdünnten, mit ein wenig Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung des Desoxalsäure-Äthers im zugeschmolzenen Rohre bei 100° eine Spaltung bewirkt wird. Beim Öffnen der Röhre entweicht Kohlensäure und im Rückstande bleibt eine Säure, welche sich nach dem Eindampfen der Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in Krystallen ausscheidet. Sie stimmt sowohl in ihrem Aussehen, als auch in den Reactionen mit der Traubensäure überein. Auch das aus ihr dargestellte Silber- und Bleisalz, sowie das saure Kalisalz sind identisch mit den traubensauren Salzen. Dieselbe Zerlegung erleidet die freie Desoxalsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Zufolge dieser Spaltung betrachtet Löwig die Desoxalsäure als Traubencarbonsäure, d. h. als Traubensäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch eine Carboxylgruppe ersetzt ist, wie dies aus den folgenden Structurformeln ersichtlich:



Nächst Löwig machte Brunner die Desoxalsäure zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung[1]), deren Ergebnisse von den oben betrachteten gerade in dem wesentlichsten Punkte, nämlich in Bezug auf die Zusammensetzung der Säure bedeutend abweichen. Brunner ging bei seiner Arbeit vom Barytsalz aus, welches er durch Kochen der wässerigen Lösung der Krystalle mit Barytwasser erhielt. Aus diesem stellte er dar durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak das Ammoniaksalz und aus letzterem durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd das Blei- und Silbersalz. Nach seinen Analysen hätten nun diese Verbindungen folgende Zusammensetzung:



Barytsalz	$C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$,
Bleisalz	$C_6H_4Pb_2O_9 + 2H_2O$,
Silbersalz	$C_6H_4Ag_4O_9 + H_2O$,
Ammoniaksalz	$C_6H_5(NH_4)_3O_9 + H_2O$.

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1870, pag. 974, ferner Naumann, Jahresbericht 1870, pag. 676 und chemisches Centralblatt 1871, pag. 33.

Ob die Salze das Wasser, welches in ihnen noch gebunden war, bei höherer Temperatur abgegeben, resp. ob sie in bei höherer Temperatur getrocknetem Zustande analysirt worden sind, darüber fehlen die Angaben.

Die freie Säure, welche Brunner durch Zersetzung des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung erhielt, konnte er als solche nicht darstellen, da sie, wie er angiebt, beim Eindampfen in Traubensäure und Glyoxalsäure zerlegt wird. Ihre Constitution leitet er aus ihrer Bildungsweise ab, indem er als primäres Product der Reduction der Oxalsäure die Glyoxalsäure annimmt. Bei fortgesetzter Reduction würde nach seiner Ansicht zunächst die Aldehydgruppe COH in CHOH übergeführt, und durch gegenseitige Bindung von zwei Gruppen $\begin{array}{l}\mathrm{CHOH}\\ | \\ \mathrm{COOH}\end{array}$ und einer Gruppe $\begin{array}{l}\mathrm{COH}\\ | \\ \mathrm{COOH}\end{array}$ resultire nun die Desoxalsäre, deren Structur also der Formel

$$\begin{array}{l}
\mathrm{CO_2H} \\
|\diagup \mathrm{H} \qquad \diagup \mathrm{H} \\
\mathrm{C{-}O{-}C{-}CO_2H} \\
|\diagup \mathrm{H} \qquad \diagdown \mathrm{OH} \\
\mathrm{C{-}OH} \\
| \\
\mathrm{CO_2H}
\end{array}$$

entspräche. Hiernach würde also die Desoxalsäure sechs Atome Kohlenstoff enthalten, und ihre Entstehungsweise aus drei Molekülen Oxalsäure: $3\mathrm{C_2H_2O_4} + 8\mathrm{H} = \mathrm{C_6H_8O_9} + 3\mathrm{H_2O}$ wäre nach der Meinung Brunners leichter erklärlich als die einer Säure $\mathrm{C_5H_6O_8}$.

Ausser der eben entwickelten, nur zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Structurformel macht Brunner andrerseits auch die Formel $\mathrm{C_3H_2(OH)_3 . 3CO_2H}$ geltend, wonach also in der Desoxalsäure drei Hydroxylgruppen vorhanden wären. Dem Desoxalsäure-Äther kommt dann die Zusammensetzung $\mathrm{C_3H_2(OH)_3 . 3CO_2C_2H_5}$ zu. Die oben angeführten Salze des Barium, Blei und Silber sieht Brunner als basische Verbindungen an, zu deren Erklärung er sich auf die Analogie mit der Glyoxalsäure beruft, welche ähnliche Derivate aufweise.

Die Lösung der Frage, wie es möglich gewesen sei, dass die Untersuchung durch Löwig so total verschiedene Thatsachen ergeben hat, will Brunner bei der Darstellung eines sauren Kalisalzes gefunden haben. Er erhielt dasselbe durch Zerlegung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Kali. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $\mathrm{C_5H_4K_2O_8 + H_2O}$. Hiernach nimmt Brunner

an, wäre es identisch mit dem von Löwig dargestellten sauren Kalisalze. Daraus folgert er, dass bei dem erwähnten Vorgange eine Zersetzung der Desoxalsäure, und zwar in die Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure: $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$ eintrete, welche Löwig entgangen wäre. Da aber letzterer mit Ausnahme des Bleisalzes $(C_5H_3O_8)_2Pb_3 + (C_5H_2O_8)_2Pb_4$ die übrigen Verbindungen aus dem sauren Kalisalze dargestellt habe, so hätte er die Salze der Säure $C_5H_6O_8$ für die der ursprünglichen, im Desoxalsäure-Äther enthaltenen Säure angesehen.

Ferner glaubt Brunner eine Stütze für diese Ansicht darin zu erblicken, dass er die Säure $C_5H_6O_8$ nicht in Traubensäure überführen konnte. Die Säure $C_6H_8O_9$ werde dagegen leicht in Traubensäure und Glyoxalsäure gespalten. Deshalb meint er, dass die in dem Äther enthaltene Säure von der aus dem Kalisalze dargestellten verschieden sein müsse.

Die referirten Angaben Brunners stellten die ganze Löwig'sche Untersuchung in Frage. Doch schon eine kritische Beleuchtung dieser Einwendungen zeigt, dass sie von Irrthümern behaftet und deshalb kaum aufrecht zu halten sind. Die Ableitung der Structur der Desoxalsäure ist eine rein schematische, für welche experimentelle Beweise nicht erbracht sind; sie fusst vielmehr auf durchaus hypothetischen Voraussetzungen, die schwerlich dem wirklich stattfindenden Vorgange entsprechen. Denn da die Einwirkung des Natriumamalgam auf den Äther der Oxalsäure bei Ausschluss von Wasser erfolgt, so ist wohl unzweifelhaft, dass der Prozess einen ganz anderen Verlauf nehmen wird, als den von Brunner veranschaulichten. Auch aus der Zerlegung der Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxalsäure die Constitution abzuleiten, wäre sehr gewagt, da andererseits der Säure $C_5H_6O_8$, welche aus dem sauren Kalisalze erhalten wird, die Fähigkeit abgesprochen wird, in Traubensäure und Kohlensäure zu zerfallen.

Ebenso wenig stichhaltig ist die von Brunner gegebene Erklärung, weshalb Löwig veranlasst worden sei, in dem Desoxalsäure-Äther eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6O_8$ anzunehmen. Da Löwig das Barytsalz ausser durch Zersetzung des Kalisalzes auch direct aus dem Äther durch Behandlung mit Barytwasser dargestellt hat, so hätte er bei der Analyse dieses nach beiden Methoden gewonnenen Salzes eine Differenz im Barytgehalt auffinden müssen. Es wäre aber dann unwahrscheinlich, dass ihm die bei der Behandlung des Äthers mit kohlensaurem

Kali angeblich eintretende Zersetzung der Desoxalsäure entgangen sein soll. Auch steht die Angabe Brunners, wonach die Säure $C_5H_6O_8$ nicht die Fähigkeit besitze, durch Abspaltung von Kohlensäure in Traubensäure überzugehen, mit der Thatsache im Widerspruch, dass Löwig als Producte der Zersetzung dieser Säure Traubensäure und Kohlensäure nachgewiesen hat.

So wenig Gewicht nun auch die von Brunner angeführten Argumente besitzen, so konnten sie doch immerhin als ein Beweismaterial gegen die von Löwig angegebene Zusammensetzung der Desoxalsäure gelten. Die mir gestellte Aufgabe hatte daher den Zweck, diese Frage zum Austrag zu bringen.



Eigene Untersuchungen.

I. Darstellung des Desoxalsäure-Aethers.

Wie bereits im historischen Theil erwähnt, entsteht der Desoxalsäure-Äther bei der Einwirkung des Natriumamalgam auf Oxalsäure-Äther. Zur Darstellung des Oxalsäure-Äthers brachte ich anfangs die von Löwig genau beschriebene Methode in Anwendung. Nach dieser erhält man jedoch als Nebenproduct viel Ameisensäure-Äther, dessen Bildung offenbar auf Kosten des Oxalsäure-Äthers erfolgt. Ich verfuhr desshalb später nach der von Wislicenus gegebenen Vorschrift, nach welcher man keinen oder nur wenig Ameisensäure-Äther, dagegen eine reichlichere Ausbeute an Oxalsäure-Äther erhält. Auch hier ist die Anwendung von vollkommen wasserfreier Oxalsäure eine wesentliche Bedingung. Die rohe Oxalsäure wird deshalb vorher, in dünner Schicht auf Filtrirpapier ausgebreitet, auf dem Sandbade etwa 10 bis 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 bis 80° getrocknet; sie nimmt dann nicht mehr an Gewicht ab. 1 Kl. roher Oxalsäure liefert etwa 700 Gr. vollkommen wasserfreier Oxalsäure. Die theoretische Menge beträgt 714 Gr. Es werden alsdann 3 Gewichtstheile der entwässerten Säure mit 2 Gewichtstheilen absoluten Alkohols in einer tubulirten Retorte, deren Hals mit dem Liebigschen Kühler in Verbindung steht, auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 100 bis 110° gestiegen ist, so leitet man in dieselbe aus einem Kolben die Dämpfe von ebenfalls 2 Gewichtstheilen absoluten Alkohols ein und mässigt hierbei die Flamme unter dem Sandbade so weit, dass die Temperatur der Mischung, wenn man allen Alkohol aus dem Kolben abdestillirt hat, nicht über 125 bis 130° gestiegen ist. Die von dem Beginn der Destillation bis dahin übergegangenen Producte bestehen grösstentheils aus Wasser, ferner wenig Alko-

hol und Ameisensäure-Äther, letzterer erkennbar an seinem Geruch. Man wechselt nun die Vorlage und erhitzt stärker. Die Temperatur steigt sehr rasch bis auf 186°. Das über 180° übergehende Destillat, reiner Oxalsäure-Äther, wird für sich aufgefangen. Die zwischen 130 und 180° übergegangene Flüssigkeit besteht zum grössten Theil aus Oxalsäure-Äther. Man wäscht sie mit 4 bis 5 Theilen Wasser unter gutem Umrühren. Die Beimengungen, wenig Alkohol und Ameisensäure-Äther, gehen in Lösung, während sich der Oxalsäure-Äther als schwerere, unlösliche Schicht absetzt. Letztere wird mittels des Scheidetrichters abgenommen und für sich destillirt. Hierbei geht fast die ganze Menge bei 185° über. Nach diesem Verfahren erhielt ich eine Ausbeute von nahe 700 Gr. des Oxalsäure-Äthers aus 1 Kl. roher Oxalsäure.

Für die Darstellung des Desoxalsäure-Äthers ist nur die eine, von Löwig angegebene Methode bekannt. Das zur Einwirkung auf den Oxalsäure-Äther erforderliche Natriumamalgam erhält man durch allmähliges Eintragen von 30 Gewichtstheilen Natrium in 1000 Gewichtstheile gelinde erwärmtes Quecksilber. Ein Glascylinder mit gut schliessendem Stöpsel wird zu $^1/_4$ des Raumes mit gleichen Volumina des breiartigen Amalgam und Oxalsäure-Äther gefüllt und durch Schütteln eine möglichst innige Berührung der beiden Körper bewirkt. Sobald Wärmeentwickelung eintritt, stellt man den Cylinder in ein bereit gehaltenes Gefäss mit kaltem Wasser. Nach erfolgter guter Abkühlung wird das Schütteln fortgesetzt. Sobald sich Temperaturerhöhung bemerkbar macht, lässt man den Cylinder in dem Wasser wieder erkalten. Dieses Verfahren, bei welchem man zweckmässig mit mehreren Cylindern abwechselnd operirt, wird so oft wiederholt, bis die Vertheilung des Amalgam durch die ganze Masse eine gleichmässige und die Einwirkung beendigt ist. Das Gemenge bildet alsdann eine dunkelgraue, zähe, dickflüssige Masse, in welcher die Quecksilberkügelchen kaum noch mit blossem Auge erkennbar sind. Eine geringe, gelblich-braune Färbung, die in dem Grade zunimmt, als nicht genügend gekühlt wird, konnte auch ich in den meisten Fällen nicht vermeiden. Bei der Einwirkung tritt, wenn man das Erhitzen des Gemenges verhindert, keine Gasentwickelung auf.

Die abgekühlten Cylinder werden nun nicht ganz mit Äther gefüllt. Man rührt die Masse mit einem Glasstabe gut auf, wobei sich das Quecksilber am Boden sammelt, und giesst den trüben ätherischen Auszug in ein grösseres verschliessbares Gefäss. Nach-

dem sich derselbe geklärt, wird er von dem ungelösten Bodensatze am besten mittels eines Hebers abgenommen und der Rückstand nochmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung ist meist gelb bis bräunlich gefärbt. Sie wird so lange mit kleinen Quantitäten Wasser versetzt und gut geschüttelt, bis sie sich beim ruhigen Stehen als eine vollständig farblose, klare Schicht von der durch das Wasser ausgeschiedenen gelblichen schmierigen Masse absondert. Von letzterer giesst man sie sodann vorsichtig ab, entfernt den grössten Theil des Äthers durch Destillation auf dem Wasserbade und überlässt den Rückstand in einer Krystallisationsschale an einem warmen Ort der Verdunstung. Nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung der Krystalle des Desoxalsäure-Äthers. Sie werden, wenn eine weitere Zunahme derselben nicht mehr zu beobachten ist, aus dem flüssig gebliebenen Theil herausgenommen und mit Filtrirpapier abgetrocknet.

Nach den Angaben von Löwig besteht der rückständige, gelblich gefärbte Syrup aus einem Gemenge von mindestens zwei Verbindungen, nämlich aus dem isomeren Desoxalsäure-Äther und wahrscheinlich Kohlensäure-Äther; die aus der ätherischen Lösung durch Wasser abgesonderte Masse enthält zwei Natronsalze, deren Hauptbestandtheil oxalsaures Natron ist. Auch der vom Äther nicht aufgenommene Bodensatz löst sich in Wasser beinahe vollständig. Mein Vorhaben, ausser den Krystallen auch die übrigen Producte zu untersuchen, konnte ich in Folge der unerwarteten Schwierigkeiten, welche sich bei der Untersuchung der Desoxalsäure darboten, leider nicht zur Ausführung bringen.

Das Verhalten der von mir dargestellten Krystalle, so weit ich dies untersuchen konnte, stimmte mit dem von Löwig genau beschriebenen vollkommen überein. Sie besitzen einen intensiv bitteren Geschmack und sind in Wasser, Weingeist und Äther löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 85°. Sie sind sehr beständig, verlieren auch nach längerem Stehen an der Luft nichts von ihrem Glanz und werden selbst durch Kochen ihrer wässerigen Lösung nicht zersetzt. Letztere röthet Lackmuspapier schwach. Nach diesen Beobachtungen war über ihre Identität mit den von Löwig erhaltenen Krystallen kein Zweifel.

Bezüglich der Form der Krystalle giebt Lothar Meyer an[1]), dass sie dem monoklinen System angehören. Aus dem Berichte des Dr. Schumacher, welcher die krystallographischen und optischen

---

[1]) Chemisches Centralblatt 1864, pag. 303.

Verhältnisse nochmals einer genaueren Untersuchung unterzogen, entnehme ich folgende Daten:

„Die Krystalle sind triklin mit starker Annäherung an das monokline System. Beobachtete Flächen:

$_0P = c \quad _\infty{}'P'\breve{\infty} = b_1 u. b \quad _\infty{}'P = p_1$

$_\infty P,' = p \quad 'P'\bar{\infty} = r \quad ,P,\bar{\infty} = r_1.$

Winkelverhältnisse:

c : b = 84° 27′ 2″	c : r = 119° 38′ 18″
p : b = 113° 5′ 5″	c : r_1 = 118° 51′
p : p_1 = 133° 59′ 40″	c : p_1 = 91° 40′.
c : p_1 = 92° 39′ 13″	

Hieraus ergeben sich die Neigungen der Axenebenen und der Axen selbst untereinander, wie folgt:

A = 84° 27′ 2″	α = 84° 27′
B = 90° 31′ 59″	β = 90° 32′ 24″
C = 90° 2′ 41″	γ = 90° 5′ 48″

Axenverhältniss $\breve{a} : \bar{b} : \grave{c}$ = 0,421660 : 1 : 0,757002.

Die optischen Axen treten auf den Flächen b und b_1 aus, und zwar steht die negative Bissectrix annähernd normal auf $_\infty P\breve{\infty}$, während die zweite Mittellinie und die optische Normale nahezu in diese Ebene fallen. In Luft gemessen wurde für die verschiedenen Lichtfarben der scheinbare Winkel der optischen Axen 2E, wie folgt, bestimmt: Gemischtes Licht = 62° 18′, Li = Flamme = 61° 40′, Na = Flamme = 61° 59′, Fl = Flamme = 62° 36′. Der mittlere Brechungsexponent β, im Tageslicht bestimmt, ist 1,6387, wonach sich der wirkliche Winkel der optischen Axen 2V = 36° 48′ für gemischtes Licht berechnet."

II. Salze der Desoxalsäure.

Ueber die Zusammensetzung der Desoxalsäure erhält man durch die Analyse der Krystalle keinen näheren Aufschluss, da die von Löwig und Brunner für den Äther aufgestellten Formeln eine nur geringe Differenz im Kohlen- und Wasserstoff-Gehalt ergeben, nämlich für

$C_{11}H_{18}O_8$ C = 47,48%, H = 6,47%,

$C_{12}H_{20}O_9$ „ = 46,75%, „ = 6,49%.

Ich war daher darauf angewiesen, einmal Verbindungen der Desoxalsäure darzustellen, in denen der Procentgehalt der Elementarbestandtheile eine grössere Differenz aufwies, je nachdem

man die eine oder andere Constitution annahm, sodann womöglich die freie Säure unter Bedingungen zu erhalten, welche die Annahme einer eingetretenen Zersetzung nicht zuliessen.

Die Entscheidung der Frage, ob bei der Darstellung des Kalisalzes, wie es Löwig erhalten hat, eine Zersetzung der Desoxalsäure eintrete, war aus dem Grunde von Wichtigkeit, weil diese Annahme allerdings eine ausreichende Erklärung für die Brunnerschen Angaben liefern würde. Sofern aber diese Ansicht nicht irrthümlich ist, muss das bei der Zersetzung des Desoxalsäure-Äthers mit Barytwasser entstehende Salz verschieden sein von dem, welches aus dem Kalisalze durch Chlorbarium gefällt wird. Ich ging daher bei meiner Untersuchung von dem Barytsalze aus, weil ich durch dieses auf dem kürzesten Wege eine Aufklärung über jene Frage erhalten konnte.

1) Barytsalz. Dieses Salz stellte ich direct aus dem Desoxalsäure-Äther dar. Zu der wässerigen Lösung desselben wurde unter gleichzeitigem Erwärmen Barytwasser allmählich hinzugefügt. Die Fällung tritt hierbei nicht sogleich ein, obwohl sehr bald Weingeistgeruch wahrzunehmen ist. Erst auf weiterem Zusatz des Barytwassers entsteht ein weisser Niederschlag, der anfangs beim Umrühren wieder verschwindet. Dieselbe Beobachtung hatte bereits Löwig gemacht. Er folgert hieraus, dass durch eine unzureichende Menge Barytwassers in der Wärme ein in Wasser leicht lösliches saures Salz gebildet wird. Als die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte, erhitzte ich sie noch einige Minuten zum starken Kochen, säuerte, um das Salz frei von kohlensauren Baryt zu erhalten, ganz schwach mit verdünnter Essigsäure an, brachte den Niederschlag auf's Filter und wusch denselben so lange mit Wasser, bis eine Probe des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung mehr gab. Durch Trocknen bei 110° wurde das Salz von Wasser befreit. Es stellt dann ein weisses, amorphes Pulver dar, welches durch Erhitzen auf 110° bis 115° nicht zersetzt wird. In Wasser ist es unlöslich. Wie oben als ein Niederschlag erhalten, bildet es eine flockige voluminöse Masse.

Den Barytgehalt ermittelte ich nach dem bekannten Verfahren durch Glühen des Salzes im Platintiegel und Bestimmung des Baryts als kohlensaures Salz.

0,9920 Gr. bei 110° getrocknetes Salz gaben

0,7345 Gr. kohlensauren Baryt = 57,47% BaO,

0,9925 Gr. Salz gaben

0,7323 Gr. kohlensauren Baryt = 57,3% BaO,

0,9860 Gr. Salz gaben

0,7280 Gr. kohlensauren Baryt = 57,32% BaO.

Die Formel $(C_5H_6O_8)_2Ba_3$ verlangt 57,72% BaO,

„ „ $C_6H_4\overline{Ba}_2O_9$ „ 62,19% BaO,

„ „ $C_6H_4\overline{Ba}_2O_9 + 3H_2O$ „ 56,04% BaO.

Die Analysen bestätigen also die von Löwig angegebene Zusammensetzung. Nimmt man indess mit Brunner an, dass das Salz selbst in dem bei 110° getrockneten Zustande noch Wasser enthalte, so ergiebt auch die letzte der angeführten Formeln eine wenigstens annähernde Uebereinstimmung. Es war daher noch ein weiterer Beweis dafür zu liefern, dass bei der Zersetzung des Desoxalsäure-Äthers mittels Barytwassers in der That die Verbindung $(C_5H_3O_8)_2\overline{Ba}_3$ entstehe. Zu diesem Zwecke untersuchte ich die Einwirkung des Baryts auf den Äther quantitativ, indem ich zur Zerlegung einer gewogenen Menge des Desoxalsäure-Äthers eine mit normaler Salpetersäure titrirte Lösung von Barythydrat anwandte und auch das Gewicht des entstehenden Salzes bestimmte. 5 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Äthers erforderten bis zum Eintritt der deutlich nachweisbaren alkalischen Reaction einen Zusatz von 130 Ccm. des Barytwassers, von welchem 1 Ccm. 0,0369 Gr. Barythydrat enthielt. Ich fügte indess noch 25 Ccm. hinzu und säuerte nun erst schwach mit Essigsäure an. Der Niederschlag wurde auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, gut gewaschen und so lange bei 110° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb. Die erhaltene Menge des Barytsalzes betrug 7,138 Gr. Auf die Formel $(C_5H_3O_8)_2\overline{Ba}_3$ bezogen ergiebt die Berechnung als das zur vollständigen Zerlegung des Desoxalsäure-Äthers erforderliche Quantum an Barytwasser 125 Ccm., und das Gewicht des entstandenen Salzes wäre 7,131 Gr. Nach der Formel $C_6H_4\overline{Ba}_2O_9 + 3H_2O$ wäre bis zum Eintritt der alkalischen Reaction ein Zusatz von 150,5 Ccm. des Barytwassers nöthig gewesen und das Gewicht des Salzes hätte 8,02 Gr. betragen müssen.

Der beschriebene quantitative Versuch entscheidet definitiv, dass auf dem angegebenen Wege das Barytsalz $(C_5H_3O_8)_2\overline{Ba}_3$ erhalten wird. Die irrthümliche Annahme Brunners ist sehr leicht daraus erklärlich, dass dieser das Salz im unvollkommen getrockneten Zustande analysirt hat. Denn die Formel $(C_5H_3O_8)_2\overline{Ba}_3 + H_2O$ erfordert 56,6% BaO, also fast ganz dieselbe Menge, welche die Formel $C_6H_4\overline{Ba}_2O_9 + 3H_2O$ verlangt. Da nun die Möglichkeit vorlag, dass Brunner den Barytgehalt des lufttrocknen Salzes be-

stimmt habe, so suchte ich noch den Wassergehalt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes zu ermitteln. Eine aus ungefähr 2 Gr. Desoxalsäure-Äther dargestellte Menge des Salzes wurde so lange über Schwefelsäure stehen gelassen, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahm, und hierauf durch Erhitzen bei 110° vollkommen von Wasser befreit. Es gaben

2,5265 Gr. lufttrocknes Salz

2,4065 Gr. bei 110° getrocknetes Salz, oder

2,5265 Gr. lufttrocknes Salz enthielt 0,120 Gr. = 4,74% H_2O.

Nach der Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3 + 2H_2O = 3BaO, C_{10}H_3O_{13} + 2aq$ enthält das Salz 4,3% H_2O. Hiermit stimmt die gefundene Wassermenge überein. Es bleibt sonach nur die Annahme, dass Brunner ein zwar bei höherer Temperatur, jedoch ungenügend getrocknetes Salz zu den Analysen verwandt hat.

2) Kalksalz. Dieses Salz erhielt ich durch Zersetzung des Desoxalsäure-Äthers mit Kalkwasser in ganz derselben Weise wie das Barytsalz. Es stellt einen voluminösen Niederschlag, getrocknet ein amorphes Pulver von rein weisser Farbe dar. Beim Erhitzen bis auf 115° wird es noch nicht gebräunt. Den Kalkgehalt bestimmte ich nach demselben Verfahren, das ich zur Barytbestimmung angewandt hatte. Es gaben

0,4055 Gr. bei 110° getrocknetes Salz

0,2455 Gr. kohlensaures Salz = 33,75% CaO,

0,4137 Gr. Salz

0,2500 Gr. kohlensaures Salz = 33,62% CaO.

Die Formel $(C_5H_3O_8)_2Ca_3$ verlangt 33,46% CaO. Demnach giebt das Kalksalz das eine Molekül Wasser, welches es bei 100° getrocknet nach der Angabe Löwigs noch enthält, bei 110 bis 115° ab.

Die Untersuchung des Barytsalzes, sowie die Analyse des Kalksalzes widerlegen vollständig die Annahme, dass durch die Behandlung des Desoxalsäure-Äthers mit kohlensaurem Kali eine Spaltung der Desoxalsäure bewirkt wird. Die beiden Salze sind vielmehr mit den aus dem Kalisalze durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällten identisch. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch die übrigen von Löwig dargestellten und genau beschriebenen Salze diejenigen der unzersetzten Desoxalsäure sind.

III. Freie Säure.

Die Reihe der Beweise für die empirische Zusammensetzung der Desoxalsäure konnte erst dann als vollständig geschlossen

betrachtet werden, wenn es gelang, die freie Säure als solche darzustellen. Die bisher gefundenen Thatsachen lassen nun zwar die Annahme einer eintretenden Spaltung bei der Verseifung des Äthers mit Alkalien nicht zu; gleichwohl suchte ich die Säure aus dem Barytsalze zu erhalten, weil in diesem Falle um so weniger der Einwand gelten konnte, dass bereits ein Zersetzungsproduct der ursprünglichen Desoxalsäure vorlag. Ich zerlegte demgemäss das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte die wässerige Lösung, nachdem ich den schwefelsauren Baryt abfiltrirt hatte, bei mässiger Wärme bis zur Syrupconsistenz ein. Den Rückstand brachte ich unter den Exsiccator. Nach einiger Zeit war die Säure vollständig auskrystallisirt.

Die Darstellung auf diesem Wege gelang mir indess erst nach Ueberwindung bedeutender Schwierigkeiten. Die anfangs erfolglosen Versuche kosteten leider den Verlust eines grossen Theils des Materials und nahmen eine geraume Zeit in Anspruch. Es ist nämlich bei diesem Verfahren höchst schwierig, eine Spaltung der Säure zu vermeiden. Ich gebe daher genau die Bedingungen an, unter welchen ich später stets mit Sicherheit die Desoxalsäure unzersetzt im krystallisirten Zustande erhielt. Zunächst darf zur Zerlegung des Barytsalzes weder zu wenig, noch ein Ueberschuss an Schwefelsäure angewandt werden. Im ersten Falle bildet sich ein saures Barytsalz, welches neben der freien Säure in Lösung geht. Im letzten Falle wird durch die Gegenwart der Schwefelsäure, selbst wenn der Ueberschuss äusserst gering ist, das Eintreten der Zersetzung während des Eindampfens sehr begünstigt. Es empfiehlt sich deshalb, das bei 110° vollkommen getrocknete und gewogene Barytsalz mit der genau berechneten Menge einer verdünnten Schwefelsäure-Lösung, deren Gehalt an Schwefelsäure bekannt ist, zu versetzen. Man fügt dann noch, um nicht saures Salz in Lösung zu bekommen, wenige Tropfen Schwefelsäure und hierauf so lange tropfenweise Barytwasser hinzu, bis eine Probe der klaren, über dem gebildeten schwefelsauren Baryt befindlichen Flüssigkeit durch Chlorbarium nicht mehr getrübt wird. Die Lösung wird nun vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und am besten in einer Porzellanschale im Wasserbade eingedampft. Hierbei darf aber die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 45° steigen, weil darüber hinaus aufsteigende Bläschen sofort den Eintritt von Zersetzung anzeigen. Am zweckmässigsten hält man daher die Temperatur bei 40°. Wenn der Rückstand nahezu Syrupconsistenz angenommen hat, wird die Schale unter den Exsiccator gestellt.

Hat man zu weit eingedampft, so krystallisirt die Säure auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht aus, obwohl keine Anzeichen von Zersetzung bemerkbar gewesen. Stellt man aber die Schale an die freie Luft, so wird die Masse sehr bald krystallinisch, zerfliesst aber nach einiger Zeit wieder. Diese Erscheinung hatte ich mehrere Mal Gelegenheit zu beobachten; sie liess vermuthen, dass die Säure im festen Zustande Krystallwasser enthalte.

Die Desoxalsäure stellt eine etwas gelblich gefärbte, durchscheinende, sehr feste krystallinische Masse von stark saurem Geschmack dar. Zerrieben giebt sie ein weisses Pulver. Sie ist sehr hygroscopisch und zerfliesst an der Luft. Eine in hohem Grade characteristische Eigenschaft ist ihre grosse Unbeständigkeit, welche sie nicht nur in der wässerigen Lösung, sondern auch in festem Zustande zeigt. Es gelang mir nicht, sie bei höherer Temperatur trocken zu erhalten. Schon nach längerem Erhitzen auf 60° ist eine leichte Bräunung unter gleichzeitigem Erweichen der Substanz bemerkbar. Darüber hinaus tritt unter starkem Aufblähen eine lebhafte Zersetzung ein. Dieses abweichende Verhalten von der durch Löwig dargestellten Säure, welche sowohl in der Lösung, als auch in festem Zustande eine grössere Beständigkeit zeigte und selbst bei 100° getrocknet werden konnte, mag seinen Grund darin haben, dass auf dem von mir eingeschlagenen Wege die Säure vielleicht nicht absolut rein zu erhalten ist. Spuren von Schwefelsäure können bei der ausserordeutlichen Verdünnung immerhin noch in der Lösung vorhanden sein, ohne dass die Fällung, welche Chlorbarium bewirkt, deutlich erkennbar ist.

Zur Analyse verwandte ich die lufttrockene Säure, nachdem sie zu Pulver zerrieben mehrere Wochen über Schwefelsäure gestanden hatte. Wegen ihrer starken Hygroscopicität wird sie im geschlossenen Gefässe gewogen. Auch ist das directe Abschütten der Substanz in die Röhre der Mischung mit dem Kupferoxyd ausserhalb der Röhre in diesem Falle entschieden vorzuziehen.

0,4600 Gr. Säure gaben
0,4705 Gr. Kohlensäure = 27,9% C
und 0,1625 Gr. Wasser = 3,92% H,

0,6647 Gr. Säure gaben
0,6880 Gr. Kohlensäure = 28,21% C
und 0,2330 Gr. Wasser = 3,89% H,

0,4878 Gr. Säure gaben

0,5040 Gr. Kohlensäure = 28,17% C

und 0,1720 Gr. Wasser = 3,91% H.

Die Formel $C_5H_6O_8$ erfordert 30,93% C und 3,09% H,

" " $C_6H_8O_9$ " 32,14% C " 3,57% H.

Die Analysen stimmen also zu keiner von diesen beiden Formeln. Ich habe indess oben bereits angeführt, es sei zu Folge einer ausführlicher besprochenen Beobachtung zu vermuthen, dass die Desoxalsäure im festen Zustande Krystallwasser enthalte. Addirt man demgemäss noch ein, resp. zwei Moleküle Krystallwasser hinzu, so erfordert

die Formel $C_5H_6O_8 + H_2O$ 28,30% C und 3,77% H,

" " $C_6H_8O_9 + H_2O$ 29,75% C und 4,13% H,

" " $C_6H_8O_9 + 2H_2O$ 27,69% C und 4,61% H.

Nach diesen Berechnungen unterliegt es keinem Zweifel, dass die von mir analysirte Säure die Zusammensetzung $C_5H_6O_8 + H_2O$ habe.

Um einen evidenten Beweis zu liefern, dass beim Eindampfen der Lösung keine Zersetzung stattgefunden habe, regenerirte ich aus der krystallisirten Säure das Barytsalz durch Sättigen mit Barytwasser und zwar verwandte ich hierzu den Rest der Menge, von welcher ich die Analysen ausgeführt hatte. Der Barytgehalt des bei 110° getrockneten Salzes wurde nach dem bekannten Verfahren bestimmt.

0,8665 Gr. Salz gaben

0,6400 Gr. kohlensauren Baryt = 57,35 BaO,

0,5265 Gr. Salz gaben

0,3888 Gr. kohlensauren Baryt = 57,3 BaO.

Es war demnach dieses Salz mit dem aus dem Desoxalsäure-Äther dargestellten identisch.

IV. Einführung von Radicalen in den Desoxalsäure-Aether.

Die bisher gefundenen Thatsachen bestätigen die Löwig'schen Angaben in Bezug auf die empirische Zusammensetzung der Desoxalsäure, sowie deren Salze und des Äthers. Es handelte sich nun darum, die Constitution der Säure aufzuklären. Wie aus den Analysen hervorgeht, enthalten die neutralen Salze drei Atome Metall. Daraus folgt die Annahme von drei Carboxylgruppen, so dass die empirische Formel $C_5H_6O_8$ sich weiter auflösen lässt in $C_2H_3O_2 . 3CO_2H$. Da in dem Rest $C_2H_3O_2$ noch zwei Sauerstoffatome vorhanden sind, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselben

die Bindung von Wasserstoff-Atomen vermitteln. Es wären also in der Desoxalsäure noch zwei Hydroxylgruppen anzunehmen. Die Nachweisung der letzteren durch Einführung von Radicalen war bei der grossen Beständigkeit des Desoxalsäure-Äthers als möglich vorauszusehen. Zugleich aber konnte auf diesem Wege auch die Anzahl der substituirbaren Wasserstoffatome direct bestimmt werden. Hierdurch war die weiter einzuschlagende Richtung für meine Untersuchung gegeben.

1) Einwirkung des Acetylchlorides auf den Desoxalsäure-Äther. Das Acetylchlorid stellte ich nach der bekannten Methode durch Destillation von Eisessig mit Phosphorchlorid dar; es siedete bei 55°. Zur Einwirkung verwandte ich dasselbe in dem Verhältniss, dass etwas mehr wie 2 Mol. auf 1 Mol. Desoxalsäure-Äther kam, nämlich 2½ Gr. auf 5 Gr. des Äthers. Die Reaction beginnt sofort unter Chlorwasserstoffgas-Entwickelung. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde sie zu Ende geführt und das Product von Salzsäure und unzersetztem Acetylchlorid durch Behandlung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befreit. Hierbei schied sich das gebildete Acetylderivat als schwerere unlösliche Schicht ab. Es wurde mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der dargestellte Körper ist ein schwach gelblich gefärbter, in der Kälte dickflüssiger Syrup, welcher jedoch schon durch leichtes Erwärmen dünnflüssig wird. Er erstarrt selbst nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure nicht. Sein Geschmack ist bitter, jedoch weniger intensiv wie der des Desoxalsäure-Äthers. Er ist schwerer als Wasser, löst sich auch in einer grossen Menge desselben nicht, ertheilt ihm jedoch einen schwach bitteren Geschmack. In Alkohol und Äther löst er sich mit Leichtigkeit. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier schwach. Der Körper ist nicht hygroscopisch und verändert sich nicht an der Luft. Er ist nicht flüchtig und kann bis auf 120° ohne Zersetzung erhitzt werden, worüber hinaus stärkere Bräunung wahrzunehmen ist.

Nach den Bedingungen, unter denen der Körper erhalten worden war, konnte derselbe nur ein Derivat des Desoxalsäure-Äthers sein, worin mindestens ein Essigsäure-Radical enthalten war. Dasselbe wies ich auf qualitativem Wege nach, indem ich eine kleine Menge der Verbindung mit Kalilauge verseifte, hierauf etwas Alkohol und concentrirte Schwefelsäure hinzusetzte und zum Kochen erhitzte. Es entwickelte sich sehr deutlich wahrnehmbar der characteristische Geruch nach Essigäther.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0,3140 Gr. Substanz gaben

0,5580 Gr. Kohlensäure = 48,06% C
und 0,1975 Gr. Wasser = 6,56% H,

0,3125 Gr. Substanz gaben

0,5484 Gr. Kohlensäure = 47,86% C
und 0,1960 Gr. Wasser = 6,49% H,

0,2700 Gr. Substanz gaben

0,4745 Gr. Kohlensäure = 47,9% C,
0,1540 Gr. Wasser = 6,38% H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_2H_3O)O_8$ erfordert 48,75% C und 6,25% H,
„ „ $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ „ 49,72% C „ 6,08% H.

Der nach beiden Formeln berechnete Kohlenstoffgehalt ist also etwas grösser, als der durch die Analysen erhaltene. Da indess die Substanz im Glaskügelchen und ausserdem nicht im Sauerstoffgasstrome verbrannt wurde, so mag bei deren Nichtflüchtigkeit eine vollständige Verbrennung nicht erreichbar gewesen sein. Andrerseits lässt sich auch nicht mit Gewissheit der Körper vollkommen rein darstellen, da er nur durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser von Beimengungen befreit werden kann. Jedenfalls enthält er nur ein Wasserstoffatom durch das Essigsäure-Radical substituirt.

Ich versuchte nun, ob vielleicht durch Einwirkung des Acetylchlorides auf den Desoxalsäure-Äther bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre das Diacetyl-Derivat erhalten werden könne. Das Gemenge wurde 8 Stunden lang bei 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter starkem Druck Chlorwasserstoffgas. Die Analyse des wie oben gereinigten, getrockneten und im Sauerstoffgase verbrannten syrupartigen Körpers ergab indess ein mit den obigen fast ganz übereinstimmendes Resultat, sodass auch dieser als das Monacetylderivat anzusehen war.

2) Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf den Desoxalsäure-Äther. Durch die Einwirkung des Acetylchlorides scheint also nicht mehr wie 1 Wasserstoffatom ersetzt werden zu können. Da in analogen Fällen die Säure-Anhydride sich als energischer wirkend erwiesen haben, so versuchte ich die Darstellung des Diacetyl-Derivates mit Essigsäure-Anhydrid. Auf 5 Gr. des Desoxalsäure-Äthers wurde ein Überschuss der 4 Mol. Essigsäure-Anhydrid entsprechenden Menge, etwa 8 Gr. verwandt und das Gemenge im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war keine Gasentwickelung be-

merkbar. Das Product wurde wie die Monacetylverbindung gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Der dargestellte Körper hat dieselben Eigenschaften wie das durch Einwirkung des Acetylchlorides erhaltene Derivat.

Zur Analyse wurde der Körper im Platinschiffchen und Sauerstoffgasstrome verbrannt.

0,3965 Gr. der Substanz gaben
0,7260 Gr. Kohlensäure = 49,93% C
und 0,2250 Gr. Wasser = 6,3% H,

0,3508 Gr. der Substanz gaben
0,6404 Gr. Kohlensäure = 49,78% C
und 0,2042 Gr. Wasser = 6,46% H.

Die Formel $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ erfordert 49,72% C und 6,08% H.

Der Körper ist also das Diacetylderivat.

3) Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Desoxalsäure-Äther. Den Versuch führte ich in ganz analoger Weise wie bei der Darstellung der Monacetylverbindung aus. Die 2 Mol. entsprechende Menge des Benzoylchlorides kommt der 1 Mol. entsprechenden Menge des Desoxalsäure-Äthers nahezu gleich. Es wurden von beiden Verbindungen 5 Gr. verwandt. Die Krystalle lösen sich sogleich, die Gasentwickelung tritt aber erst bei gelindem Erwärmen ein. Das mit kohlensaurem Natron und Wasser behandelte Product wurde, da die gebildete Benzoesäure schwieriger zu entfernen ist, noch einige Stunden auf 100° erhitzt, bis kein Geruch nach Benzoesäure mehr wahrnehmbar, letztere also durch Sublimation vollständig vertrieben war. Der erhaltene Körper besitzt einen intensiv bitteren Geschmack, der mindestens dem des Desoxalsäure-Äthers gleichkommt. Er zersetzt sich erst beim Erhitzen über 140° hinaus. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt er mit den Acetylderivaten überein.

Zur Analyse wurde, um den ungehinderten Zutritt des Sauerstoffgases zu der Substanz und dadurch eine vollständige Verbrennung zu ermöglichen, die Flüssigkeit in Kügelchen aufgesaugt, die an beiden Seiten capillarisch ausgezogen waren.

0,3770 Gr. Substanz gaben
0,7735 Gr. Kohlensäure = 55,95% C
und 0,1900 Gr. Wasser = 5,6% H,

0,2340 Gr. Substanz gaben
0,4800 Gr. Kohlensäure = 55,9% C
und 0,1205 Gr. Wasser = 5,73% H,

0,2150 Gr. Substanz gaben

0,4440 Gr. Kohlensäure = 56,2% C
und 0,1200 Gr. Wasser = 5,69% H,

0,3330 Gr. Substanz gaben

0,6863 Gr. Kohlensäure = 56,21% C
und 0,1710 Gr. Wasser = 5,75% H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_7H_5O)O_8$ erfordert 56,54% C und 5,76% H.

Demnach ist der Körper das Monobenzoylderivat des Desoxalsäure-Äthers.

4) Einwirkung des Benzoylchlorides auf den Monobenzoyldesoxalsäure-Äther. Das Benzoylchlorid wirkt also auf den Desoxalsäure-Äther analog ein, wie das Acetylchlorid. Vermittelst desselben wird unter den angegebenen Umständen ebenfalls nur ein Wasserstoffatom durch das Radical der Benzoesäure substituirt. Ich führte nun den Versuch aus, durch Erhitzen des Monobenzoylderivates mit Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohre bei höherer Temperatur die Dibenzoylverbindung darzustellen. Zur Einwirkung wurde das Chlorid in einem Verhältnisse angewandt, wonach es zur Vertretung von 2 Wasserstoffatomen hinreichte, sodass, wenn überhaupt die Möglichkeit hierfür vorhanden war, ein Derivat des Desoxalsäure-Äthers resultiren konnte, welches mindestens 3 Wasserstoff-Atome durch das Säure-Radical ersetzt enthielt. Auf 5 Gr. der Monobenzoylverbindung kamen 4 Gr. des Benzoylchlorides. Nach 10stündigem Erhitzen bei 120° wurde das Rohr geöffnet, wobei unter starkem Druck Chlorwasserstoffgas entwich. Es wurde wieder zugeschmolzen und einen gleichen Zeitraum hindurch bei 140° erhitzt. Die Flüssigkeit zeigte keine Merkmale von Zersetzung und beim Öffnen des Rohres war nur noch ein schwacher Druck vorhanden. Nach weiterem fünfstündigem Erhitzen, wobei die Temperatur bis auf 160° stieg, war kein Druck mehr zu verspüren und die Flüssigkeit hatte einen leicht bräunlichen Anflug. Das Product wurde durch gleiche Behandlung wie das Monobenzoylderivat rein erhalten. Der dargestellte Körper hat denselben bitteren Geschmack wie die Monobenzoylverbindung und stimmt auch in den übrigen Eigenschaften mit diesem überein. Bei niederer Temperatur ist er ein noch zäherer, fast nicht mehr fliessender Syrup. Doch wird er ebenfalls schon bei leichtem Erwärmen dünnflüssig.

Zur Analyse wurde die Substanz im Platinschiffchen und im Sauerstoffgasstrome verbrannt.

0,2865 Gr. Substanz gaben

0,6464 Gr. Kohlensäure = 61,25% C

und 0,1468 Gr. Wasser = 5,69% H,

0,2640 Gr. Substanz gaben

0,5936 Gr. Kohlensäure = 61,32% C

und 0,1361 Gr. Wasser = 5,73% H.

Die Formel $C_{11}H_{16}(C_7H_5O)_2O_8$ erfordert 61,73% C und 5,35% H.

Der Körper ist demnach das Dibenzoylderivat. Es folgt hieraus zur Gewissheit, dass sich mehr wie 2 Säure-Radicale in den Desoxalsäure-Äther nicht einführen lassen, dass also in der Desoxalsäure selbst nur 2 Hydroxylgruppen anzunehmen sind, während nach der Brunner'schen Formel $C_3H_2(OH)_3$ $3CO_2H$ 3 Hydroxylgruppen vorhanden wären.

Henry hat gezeigt[1]), dass auch in den sogenannten Alkoholsäuren ebenso, wie in den ein- und mehrwerthigen Alkoholen bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure in der Kälte Hydroxylwasserstoffatome durch das Radical der Salpetersäure ersetzt werden. Zwar gelang die Einführung dieses Radicals in die freien Säuren nicht, wohl aber in deren neutrale Äther. Ich versuchte deshalb die beiden in der Desoxalsäur eenthaltenen Hydroxylgruppen auch auf diesem Wege nachzuweisen. Zu einer kleinen Menge des Desoxalsäure-Äthers setzte ich rauchende Salpetersäure. Die Krystalle lösten sich darin langsam auf. Es schied sich indess, als das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt wurde, kein unlöslicher Körper ab. Auch bei der Anwendung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann unter starker, durch eine Kältemischung bewirkter Abkühlung waren dieselben Beobachtungen zu machen. Die bisher dargestellten analogen Verbindungen anderer Säuren sind in Wasser unlöslich. Es scheint daher bei der Einwirkung von Salpetersäure, resp. Salpeterschwefelsäure auf den Desoxalsäure-Äther die Vertretung der Hydroxylwasserstoff-Atome nicht zu erfolgen.

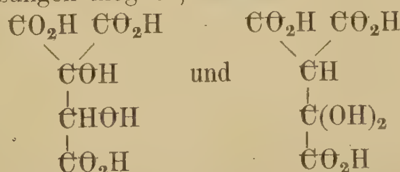
Bekanntlich sind ferner von der Milchsäure, Äpfelsäure und einigen anderen Oxysäuren Derivate dargestellt, in welchen Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkoholradicale substituirt ist. Das analoge Derivat des Desoxalsäure-Äthers würde, da diese Verbindungen destillirbar sind, eventuell die Möglichkeit dargeboten haben, die

[1]) Naumann, Jahresbericht 1870, pag. 424.

Dampfdichte zu bestimmen, aus welcher sich sodann auch das Molekülargewicht der Desoxalsäure berechnen liess. Ich beabsichtigte daher noch, durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf den Desoxalsäure-Äther die Äthylgruppe einzuführen. Als das für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel verwandte ich reines Benzol. Die Krystalle lösen sich darin ohne Schwierigkeit. Auf 5 Gr. derselben nahm ich die erforderliche, 2 Mol. entsprechende Menge des Jodäthyls, etwa 6 Gr., und die zur Bindung des Jods ausreichende Menge Natrium, nahezu 1 Gr. Beim Eintragen der beiden Körper in die Lösung begann die Einwirkung sofort unter Gasentwickelung und wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Als indess nach beendigter Reaction zur Vertreibung des Benzols und überschüssigen Jodäthyls stärker erhitzt wurde, fand tiefer greifende Zersetzung statt. Die Masse verharzte unter starker Bräunung. Bei der Behandlung mit Wasser löste sie sich fast vollständig. Nur eine ganz geringe Menge einer etwas gelblichen, dünnflüssigen Substanz blieb als schwerere Schicht auch noch bei weiterem Zusatz von Wasser und Schütteln ungelöst. Muthmasslich ist dieselbe das Derivat, dessen Darstellung beabsichtigt war. Gegen diese Annahme spricht allerdings der Umstand, dass nach den angewandten Mengen weit mehr von dieser Verbindung hätte entstehen müssen. Leider reichte das Quantum nicht für eine Analyse. Die Frage, ob nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Einführung der Äthylgruppe möglich ist, bleibt daher noch unentschieden.

V. Zersetzungsproducte der Desoxalsäure.

Die Acetyl- und Benzoylverbindungen haben den Beweis geliefert, dass die Desoxalsäure zwei Hydroxylgruppen enthält. Für die Zusammensetzung der Säure lässt sich demnach die Formel $C_2H(OH)_2 . 3CO_2H$ aufstellen. Bezüglich der Structur sind dann nur zwei Auffassungen möglich, welche in den Formeln



ihren Ausdruck finden. Die von Löwig nachgewiesene Thatsache, dass der Desoxalsäure-Äther in zwei Modificationen existirt, lässt beiden Ansichten Raum. Vielleicht ist sogar die Isomerie in dieser

Verschiedenheit der Constitution begründet. Nach der ersten Auffassung würde die Desoxalsäure durch Abspaltung von Kohlensäure eine Säure liefern, welche mit der Traubensäure, resp. mit einer der Weinsäuren identisch ist. Die durch die zweite Formel erläuterte Constitution ergiebt bei Abspaltung von Kohlensäure eine der Traubensäure, resp. den Weinsäuren nur isomere Säure. Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass die definitive Entscheidung in Betreff der Structur der Desoxalsäure eine eingehendere Untersuchung des Spaltungsproducts erfordern würde, falls dasselbe mit der Traubensäure, resp. einer Weinsäure nicht identisch wäre.

Schon bei der Darstellung der freien Säure ist erwähnt worden, dass beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung nur sehr schwierig eine Zersetzung zu vermeiden gewesen. Es erklärt sich hieraus auch sehr leicht die Thatsache, dass Brunner die freie Säure nicht darzustellen vermochte. Dieser giebt indess abweichend von Löwig, nach welchem die Desoxalsäure sich in Traubensäure und Kohlensäure spaltet, als Zersetzungsproducte die Traubensäure und Glyoxalsäure an. Ich fand, dass beim starken Eindampfen der Lösung Entwickelung von Kohlensäure erfolgt, da die Dämpfe in Barytwasser eingeleitet sofort einen weissen Niederschlag bewirkten, welcher sich beim Uebersättigen mit Salzsäure unter Aufbrausen löste. Die Kohlensäure ist aber hier das Spaltungsproduct der Desoxalsäure, welche ich auf ganz dieselbe Weise wie Brunner in Lösung erhalten habe. Durch diese Thatsache ist die Irrthümlichkeit der Brunner'schen Angabe nachgewiesen.

Betrachtet man mit Löwig die Desoxalsäure als Traubencarbonsäure, so folgt hieraus, dass aus 1 Mol. derselben ebenfalls nur 1 Mol. Kohlensäure abgespalten werden kann. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure ist sonach ein wichtiges Argument für oder gegen die Zulässigkeit der erwähnten Auffassung der Desoxalsäure. Ich führte diesen Versuch in folgender Weise aus. Eine gewogene Menge der lufttrocknen Krystalle des Desoxalsäure-Äthers wurde in einem Kölbchen mit Kalilauge verseift und die Lösung des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig übersättigt. In Folge der hierbei stattfindenden Erwärmung wird die von dem beigemengten kohlensauren Kali herrührende Kohlensäure vollständig vertrieben. Um jedoch den Eintritt von Zersetzung der freien Säure zu vermeiden, verhinderte ich eine zu starke Wärmeentwickelung durch zeitweises Abkühlen. Die Anordnung der Apparate zur Absorption der Kohlensäure erfolgte darauf in ganz analoger Weise wie bei der organischen Elementar-

analyse. Die Verbindung mit dem Entwickelungsgefäss wurde durch eine möglichst weite und lange Glasröhre vermittelt und zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kölbchen noch eine kleine, doppelt tubulirte Flasche eingeschaltet, worin die übergehenden Wasser- und Alkoholdämpfe durch gutes Abkühlen condensirt werden konnten. In die Flüssigkeit ragte durch eine zweite Durchbohrung das zu einer Spitze ausgezogene Ende einer engeren Glasröhre. Damit das bereits in der weiteren Röhre sich condensirende Wasser ungehindert zurückfliessen konnte, gab ich dem Kölbchen eine etwas geneigte Stellung und erhitzte nun die Lösung der freien Säure, so lange noch Kohlensäure-Entwickelung stattfand, zum starken Kochen, brach alsdann die in die Flüssigkeit hineintauchende Spitze durch Andrücken an den Boden des Kölbchens ab und saugte von Wasser und Kohlensäure befreite Luft durch den Apparat. Nach der Wägung des Kaliapparates fügte ich denselben wieder an das Chlorcalciumrohr an, welches inzwischen luftdicht verschlossen gewesen, und wiederholte dasselbe Verfahren, bis das Gewicht constant blieb. Durch die öftere Unterbrechung wurde indess der Versuch ungenau. Ein mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln ausgeführter Versuch, wobei ununterbrochen 5 Stunden und nach der Wägung noch 1 Stunde erhitzt wurde, ergab schon bei der zweiten Wägung eine genaue Gewichtsübereinstimmung.

2,4460 Gr. Desoxalsäure-Äther lieferten

0,3880 Gr. Kohlensäure = 15,86% CO_2.

Die theoretische Menge beträgt für den Fall, dass aus 1 Mol. der Verbindung $C_{11}H_{18}O_8$ sich 1 Mol. Kohlensäure abspaltet, 15,82% CO_2.

Nach der Löwig'schen Auffassung, zu welcher der angeführte quantitative Versuch sehr gut stimmt, würde, wie Löwig in der That gefunden hat, nach Abspaltung von Kohlensäure im Rückstande Traubensäure bleiben. Um dieselbe aus der Desoxalsäure zu erhalten, erhitzte ich unter zeitweisem Zusatz von etwas Salzsäure die Lösung der aus dem Barytsalze abgeschiedenen Säure anhaltend zum starken Kochen, bis die Dämpfe in Barytwasser geleitet keinen Niederschlag mehr bewirkten. Aus der concentrirten, unter den Exsiccator über Schwefelsäure gestellten Lösung schieden sich Krystalle ab, die bei langsam erfolgender Krystallisation sehr flächenreich sind. Sie schmecken rein sauer, lösen sich in Wasser leicht und geben bei 100° Krystallwasser ab. Wenn

vollkommen rein, schmelzen sie genau bei 204° unter Zersetzung. Ihre wässerige Lösung giebt mit Chlorcalciumlösung sogleich einen weissen Niederschlag, mit Gypswasser tritt die Fällung erst nach einiger Zeit ein.

Zur quantitativen Bestimmung des Wassers, welches die Krystalle bei 100° verlieren, wurde eine gewogene Menge des zerriebenen lufttrockenen Pulvers bei 100° bis zum constanten Gewicht erhitzt.

0,2267 Gr. lufttrockner Säure gaben 0,2017 Gr. bei 100° getrockneter Säure, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 11,14%.

0,3080 Gr. lufttrockner Säure gaben 0,2735 Gr. bei 100° getrockneter Säure, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 11,12%.

0,6697 Gr. lufttrockner Säure gaben 0,6002 Gr. bei 100° getrockneter Säure, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 10,7%.

Die Traubensäure im krystallisirten Zustande, $C_4H_6O_6 + H_2O$, enthält 10,71% Krystallwasser.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Pulvers lieferte folgende Resultate:

0,1974 Gr. der Säure gaben
0,2313 Gr. Kohlensäure = 31,95% C
und 0,0805 Gr. Wasser = 4,53% H,

0,2095 Gr. der Säure gaben
0,2490 Gr. Kohlensäure = 32,2% C
und 0,0824 Gr. Wasser = 4,37% H,

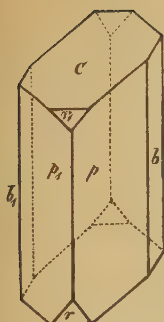
0,2715 Gr. der Säure gaben
0,3220 Gr. Kohlensäure = 32,25% C
und 0,1090 Gr. Wasser = 4,46% H,

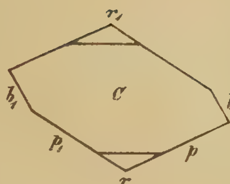
Die Formel der Traubensäure $C_4H_6O_6$ verlangt 32% C und 4% H.

Während also die Säure in allen bisher angeführten Verhältnissen mit der Traubensäure vollkommen übereinstimmt, weicht sie jedoch von dieser in einem wesentlichen Punkte ab. Ihre krystallographische Ausbildung lässt sich nämlich nicht auf die der Traubensäure zurückführen. Die krystallographischen Verhältnisse sind von Dr. Klin und Dr. Schumacher, von Letzterem auch die optischen Verhältnisse genau untersucht worden*). Ich lasse den ausführlichen Bericht des Dr. Schumacher hier folgen:

„Die Krystalle sind deutlich triklin. Die vollständige Combination ist $\infty P,' = p$ $\infty',P = p_1$ $oP = c$ $\infty'P'\breve{\infty} = b_1$ und b

*) Diese und die voraufgegangene krystallographische Untersuchung des Desoxaläthers wurden im mineralogischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt.





$\frac{1}{2}$'P'$\overline{\infty}$ = r ,P,$\overline{\infty}$ = r_1. Der Habitus bei guter Ausbildung ist wie in nebenstehender Zeichnung säulenförmig nach den Prismenflächen, oder häufiger tafelförmig nach p oder p_1. Die Krystalle sind characterisirt durch das Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}838881 : 1 : 0{,}793953$$

sowie durch die folgenden Winkelgrössen im Octanten v. r. o.

A = 83° 18′	α = 96° 51′ 16″
B = 108° 29′ 55″	β = 108° 33′ 10″
C = 50° 6′ 27″	γ = 50° 5′ 8″

Zur Bestimmung dieser Grössen dienten die Fundamentalmessungen:

c : b = 83° 18′
c : p = 106° 35′ 45″
p : p_1 = 107° 45′ 30″
p_1 : b_1 = 150° 29′ 15″
r_1 : p = 113° 4′
r_1 : p_1 = 129° 20′

Ausserdem wurden folgende Winkel gemessen:

r : p = 122° 13′ appr.
r : p_1 = 129° 38′ appr.
c : r = 156° 30′ appr.
c : r_1 = 118° 27′ appr.
c : p_1 = 106° 27′

Im Polarisationsmikroskop tritt, nach p untersucht, die eine optische Axe gegen den Rand des Gesichtsfeldes aus; die Bissectrix und der andere Axenpol liegen gegen die untere c-Fläche hin in der Richtung der Diagonale der Prismenfläche von links oben nach rechts unten. Wegen des grossen Axenwinkels lässt sich jedoch der zweite Axenpol in Luft nicht mehr beobachten, in Oel tritt derselbe grade noch auf der p-Fläche aus, und lässt sich alsdann eine geneigte Dispersion an der characteristischen Färbung der Axenbilder mit einiger Deutlichkeit constatiren. Die Ebene der optischen Axen weicht nicht sehr viel von der senkrechten Lage zur Fläche p ab, und zwar verläuft ihr Durchschnitt etwa parallel zur Kante r_1 : p, sodass

die Fläche r_1 bei ihrer Verlängerung nach vorn die Axenebene unter einem Winkel von etwa 30° schneiden würde. Bei der Zähigkeit der Substanz und der dünn tafelförmigen Ausbildung der Krystalle, welche für die optische Untersuchung zur Verfügung standen, war die Herstellung einer Platte senkrecht zur Bissectrix oder zweiten Mittellinie unthunlich, weshalb nur der Abstand der beiden Pole auf der Fläche p gemessen werden konnte. Derselbe beträgt in Wallnussöl gemessen 71° 17′ für gemischtes Licht, wonach der scheinbare Axenwinkel für dasselbe Licht in Oel wohl jedenfalls zwischen 60° und 80° liegen dürfte.

Versucht man nun, die beschriebenen Krystalle mit den Formen der Traubensäure in Uebereinstimmung zu bringen, so bietet die Lage der optischen Axenebene wohl den sichersten Anhalt. Da dieselbe bei der Traubensäure fast genau parallel dem Hemiprisma $_{\infty}P,'$ liegt, so wären die untersuchten Krystalle so zu stellen, dass die Ebene der optischen Axen senkrecht zu stehen kommt. Wie man aber auch alsdann den Krystall um diese Ebene im vertikalen Sinne drehen mag, so dürften sich die vorhandenen Flächen mit den an der Traubensäure bisher constatirten schwerlich identificiren lassen.“

Das ganze übrige Verhalten sowohl, als auch besonders der Umstand, dass die Krystalle denselben Schmelzpunkt wie die der Traubensäure haben, lässt indess über die Identität der Säure mit der letzteren keinen Zweifel. Die Zerlegung in die Rechts- und Linksweinsäure würde hierüber definitiv entscheiden. Ich stelle diesen Versuch, sobald mir eine ausreichende Menge des Materials wieder zu Verfügung steht, und Zeit und Umstände es gestatten, in Aussicht.

Die Spaltung der Desoxalsäure in Kohlensäure und Traubensäure ist somit durchaus bestätigt. Neben der letztgenannten konnte ich in der Lösung eine andere Säure nicht nachweisen, es sei denn noch unzersetzte Desoxalsäure. Bei der Verdunstung über Schwefelsäure bleibt kein flüssiger Rückstand, welcher Glyoxalsäure enthielte. Diese Thatsache entzieht den Brunner'schen Angaben die letzte Stütze.

VI. Reduction der Desoxalsäure durch Jodwasserstoffsäure.

Die Traubensäure wird bekanntlich durch Reduction in Äpfelsäure und zuletzt in Bernsteinsäure übergeführt. Die beiden

Säuren müssen nun aber ebenso aus der Desoxalsäure entstehen, vorausgesetzt, dass bei dem Reductionsvorgange gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird. Analog dem Verfahren, wonach aus der Traubensäure, resp. den Weinsänren die Bernsteinsäure gewonnen wird, erhitzte ich die mässig concentrirte Lösung der freien Desoxalsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,66 spec. Gewicht im zugeschmolzenen Rohre etwa 8 Stunden lang bei 120°. Beim Oeffnen des Rohres war starker Druck bemerkbar, und die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Die Lösung wurde zur Zerstörung der Jodwasserstoffsäure so lange mit Chlorwasser behandelt, bis sich kein Jod mehr ausschied, das Filtrat vom Jod auf dem Wasserbade concentrirt, durch tropfenweisen Zusatz von schwefliger Säure entfärbt und in den Exsiccator gebracht. Die nach Verlauf von mehreren Tagen aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle zeigten sowohl die characteristischen Reactionen, als auch den Schmelzpunkt (204°) der Traubensäure. Es hatte sonach bei diesem Versuche, obgleich eine bedeutende Menge Jodwasserstoffsäure angewandt worden war, keine Reduction, sondern nur Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden.

Den nächsten Versuch, zu welchem ich nicht die freie Säure, sondern den Äther verwandte, modificirte ich daher in der Weise, dass ich die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei einer beträchtlich höheren Temperatur, nämlich bei 160° erfolgen liess und eine längere Zeit hindurch, etwa 12 Stunden erhitzte. Es hatte sich hierbei viel Jod ausgeschieden. Beim Oeffnen des Rohres war ebenfalls starker Druck bemerkbar. Die ganz nach dem oben angegebenen Verfahren von Jod befreite concentrirte Lösung wurde, um die etwa gleichzeitig gebildete Äpfelsäure von der Bernsteinsäure zu trennen, mit Äther ausgeschüttelt, die beiden Schichten mittels des Scheidetrichters getrennt und darauf der Verdunstung überlassen. Die ätherische Lösung hinterliess fast gar keinen Rückstand. Aus der wässerigen, unter den Exsiccator gestellten Lösung krystallisirten kurze, weisse Säulchen aus. Die später ausgeschiedenen Krystallchen waren indess von beigemengtem Jod violett gefärbt. Da ich den Körper nicht vollkommen rein erhalten konnte, so beschränkte ich mich auf die qualitative Untersuchung desselben. Seine wässerige Lösung wurde mit Ammoniak versetzt und bis zur Vertreibung alles überschüssigen Ammoniaks erhitzt. Auf Zusatz von Eisenchlorydlösung bildete sich der für die Bernsteinsäure characteristische röthliche Niederschlag. Auch die Schmelzpunktbestimmung bestätigte durch einen gleichzeitig mit

reiner Bernsteinsäure ausgeführten Controllversuch die Identität der beiden Körper. Die Krystalle sublimiren zum Theil schon vorher und schmelzen genau 180°. Es kann hiernach wohl als unzweifelhaft gelten, dass die Desoxalsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff unter Abspaltung von Kohlensäure in Bernsteinsäure übergeführt wird.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung ist also kurz zusammengefasst folgendes: Die Angabe Löwigs in Betreff der Zusammensetzung der Desoxalsäure, ebenso die Auffassung der letzteren als Traubencarbonsäure stimmt mit den erhaltenen Thatsachen vollkommen überein.

Lebenslauf.



Ich, Josef Klein, katholisch, Sohn des Kaufmanns Franz Klein in Ober-Glogau in O.-Schles. und seiner Ehefrau Franziska, geb. Kamrad, wurde am 3. Juni 1852 in Ober-Glogau geboren. In den Volksschulklassen meiner Vaterstadt genoss ich den ersten Unterricht. Ostern 1867 trat ich in die Quinta des Gymnasiums zu Leobschütz, an welchem ich bis Michaeli 1871 verblieb. Von da ab besuchte ich das Gymnasium zu Ratibor, welches ich Michaeli 1873 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Seitdem widmete ich mich auf den Universitäten Leipzig und Breslau mit einer einjährigen Unterbrechung, während deren ich als Einjährig-Freiwilliger meiner Militärpflicht genügte, dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren Cohn, Credner, Dilthey, Goeppert, Grube, Knop, Loewig, Meyer, Poleck, v. Richter, Roemer, Schroeter, Weber. Practisch arbeitete ich in den chemischen Laboratorien der Herren Professoren Knop, Kolbe und Loewig, sowie in dem mineralogischen Museum des Herrn Geheimraths Roemer. Vorliegende Arbeit wurde in dem Laboratorium des Herrn Geheimraths Loewig ausgeführt.

Allen genannten Herren spreche ich hierdurch meinen ehrerbietigsten Dank aus. Insbesondere aber fühle ich mich hierzu verpflichtet gegen Herrn Geheimrath Loewig für die Munificenz, mit welcher er mir die Mittel seines Institutes zu Verfügung stellte, ferner gegen Herrn Professor v. Richter, unter dessen specieller Leitung ich die vorliegenden Untersuchungen angestellt.



Thesen.

1. Die Desoxalsäure ist eine fünfwerthig-dreibasische Säure mit fünf At. Kohlenstoff; die Annahme, dieselbe sei eine sechswerthig-dreibasische Säure mit sechs At. Kohlenstoff, ist falsch.
2. Die Pflanzensäuren sind gleich dem Chlorophyll für die assimilirenden Pflanzen nothwendige Lebensbedingung.
3. Die Abhandlungen wissenschaftlicher, besonders naturwissenschaftlicher Fragen in populärer Form haben nur einen relativen Werth; die Tagespresse hat sich bei der Auswahl der in dieser Form zu behandelnden Themata eine grössere Beschränkung aufzuerlegen.